

槟榔籽油提取工艺优化与脂肪酸成分分析

张伟敏¹, 魏 静², 朱晓芳¹, 张海德^{1,*}

(1. 海南大学食品学院, 海南 海口 570228; 2. 海南省产品质量监督检验所, 海南 海口 570203)

摘 要: 目的: 优化槟榔籽油的提取工艺, 并分析槟榔籽油的成分。方法: 采用传统溶剂法萃取槟榔籽油, 对其工艺条件进行优化, 并用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对槟榔籽油所含的脂肪酸种类及含量进行测定。结果: 槟榔籽油的最佳提取工艺条件为提取温度 80 ℃、液料比 24:1、提取时间 11h, 在此条件下油脂提取率可达 12.84%。利用 GC-MS 鉴定出 10 个组分, 占槟榔籽油脂肪酸总量的 99.99%, 主要含肉豆蔻酸(30.78%)、棕榈酸(19.23%)、油酸(26.86%)和亚油酸(19.56%)。结论: 槟榔籽油中饱和脂肪酸达到 51.18%, 不饱和脂肪酸达到 48.81%, 其中多不饱和脂肪酸占总脂肪酸的 20.10%。

关键词: 槟榔籽油; 提取工艺; 气相色谱-质谱法(GC-MS); 脂肪酸

Optimal Extraction and Fatty Acid Analysis of Seed Oil from *Areca catechu* L

ZHANG Wei-min¹, WEI Jing², ZHU Xiao-fang¹, ZHANG Hai-de^{1,*}

(1. College of Food Science, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. Hainan Provincial Products Quality Supervision and Inspection Institute, Haikou 570203, China)

Abstract : One-factor-at-a-time coupled with orthogonal array design method was employed to optimize the extraction of seed oil from *Areca catechu* by the traditional solvent method. The optimal extraction conditions were found to be: extraction at 80 ℃ for 11 h with *n*-hexane at a 24:1 ratio of material to liquid. Under these conditions, the extraction rate of seed oil from *Areca catechu* was 12.84%. Ten fatty acids were identified by GC-MS in the extracted oil, altogether accounting for 99.99% of the total fatty acids. The major fatty acids were myristic acid (30.78%), palmitic acid (19.23%), oleic acid (26.86%) and linoleic acid (19.56%). These results indicate that the seed oil contains 51.18% saturated fatty acids and 48.81% unsaturated fatty acids with a 20.10% relative content of polyunsaturated fatty acids in the total fatty acids.

Key words : seed oil from *Areca catechu* L ; extraction process ; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) ; fatty acids

中图分类号: TS224.4 ; TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)24-0021-05

槟榔籽是棕榈科植物槟榔(*Areca catechu* L.)的成熟种子, 是我国“四大南药”之首^[1]。槟榔(*Areca nut*, AN)中含有多种对人体有益的活性成分, 例如生物碱、酚类化合物、脂肪油、氨基酸、矿物质等多种活性成分^[2-3]。槟榔果中还含槟榔碱、槟榔油、儿茶素、胆碱等, 有止泻治痢、消炎去肿、除痰息喘、泻气消水、杀虫去积等作用^[4-6], 医学家李时珍在《本草纲目》中记载, 槟榔具有“下水肿、通关节、健脾调中、治心痛积聚”等功效^[7]。另外, 槟榔还有治疗青光眼和降压的效果, 适当嚼食槟榔能预防和治疗某些疾病^[8]。

槟榔主产于我国的海南和台湾, 云南河口及西双版纳热带雨林间, 广西、广东及福建仅有少量分布, 是我国热带、亚热带地区仅次于橡胶的第二大产业^[9]。槟榔果含有约 14% 左右的油脂, 印度将槟榔油脂提取后作为饼干添加油, 形成特有风味^[10]。我国热带地区的槟榔种质资源丰富, 而槟榔加工一般是以槟榔壳为原料, 因此, 槟榔籽被作为废物抛弃, 既污染环境, 又浪费资源, 也无产品附加值。利用槟榔籽提取脂肪酸, 原料廉价, 利用率高, 具有巨大的商业潜力^[11]。在槟榔籽油的提取上, 国内已有相关文献报道^[10-14], 但利用正己烷作为溶

收稿日期: 2011-07-02

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2007BAD76B03); 海南大学科研基金项目(Rndy200501; hd09xm83)

作者简介: 张伟敏(1979—), 男, 讲师, 硕士, 研究方向为热带农产品加工。E-mail: zhwm1979@163.com

* 通信作者: 张海德(1970—), 男, 教授, 博士, 研究方向为热带农产品加工。E-mail: zhanghaide@163.com

剂提取棕榈籽油的报道甚少。本研究以棕榈加工废弃物棕榈籽为原料,拟采用正己烷作为溶剂提取其中的棕榈籽油,确定其最佳提取工艺参数,以便为棕榈的深加工和综合利用提供试验基础和理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

棕榈果,海南品种,2010年5月采摘自海南大学儋州校区植物园内;斐林试剂、葡萄糖、无水乙醚、氢氧化钾、甲醇、正己烷均为分析纯。

1.2 仪器与设备

HH-2 型数显恒温水浴锅 江苏省金坛宏华仪器厂; CS101-A 索氏提取器、电热恒温干燥箱、RE52CS-2 旋转蒸发器、FA2004 电子分析天平、HB12-44 型粉碎机、UV-910 型紫外可见光谱仪 北京瑞利分析仪器公司; F48000 马弗炉 苏州柏兆科学仪器有限公司; HP 6890 / 5973MS 毛细管气相色谱-质谱联用仪 美国Agilent Technologies 公司。

1.3 方法

1.3.1 棕榈籽中主要营养成分分析

蛋白质测定:GB5009.5—2010《食品中蛋白质的测定》;水分测定:GB5009.3—2010《食品中水分的测定》;还原糖测定:GB5009.7—2008《食品中还原糖的测定》;脂肪测定:GB5009.6—2003《食品中脂肪的测定》;灰分测定:GB5009.4—2010《食品中灰分的测定》;粗纤维测定:GB/T5009.10—2003《食品中粗纤维的测定》。每次实验平行测定3次。

1.3.2 棕榈籽油的提取

将棕榈籽置于干燥箱中,在50℃进行干燥处理,将干燥得到的棕榈籽除杂、粉碎,过40~60目筛,备用。准确称取粉碎的原料5.00g放入索氏提取器的圆底烧瓶中,加入一定量的正己烷,将索氏提取器安装在恒温水浴锅上,冷凝回流。通过单因素试验初步得到提取温度、料液比和提取时间3个参数的大致范围,在此基础上确定每个因素的3个水平,利用 $L_9(3^3)$ 进行正交试验。提取结束后,停止加热并待冷却后,将混合抽提液转移到旋转蒸发器中蒸馏回收有机溶剂,浓缩液在恒温鼓风干燥箱中烘干至质量恒定后得到棕榈籽油。每次实验平行测定3次,根据差量法计算出棕榈籽油得率^[15]。

$$\text{棕榈籽油得率} / \% = \frac{\text{粗提物}}{\text{棕榈籽粉}} \times 100$$

1.3.3 棕榈籽油脂脂肪酸成分分析

棕榈籽油甲酯化:取棕榈籽油0.5mL,加入正己烷4mL,再加KOH甲醇液(0.5mol/L)6mL,置水浴锅中70℃回流60min,取出冷却后,倒入刻度试管中,加入10mL乙醚及10mL水,再静置,待其分层,上层为无色澄清的溶液,下层为浅棕色的悬浮液,取上层液于分液漏斗中,用蒸馏水反复清洗溶液,直至下层为无色透明,取上层清液,待做GC-MS分析。

气相色谱条件:石英毛细管柱HP-FFAP(30m × 0.25mm, 0.25μm),程序升温:从160℃开始,保持3min,以4℃/min升到250℃,保持5min;载气为He,柱流量1.0mL/min,进样口温度250℃,分流比80:1,离子源温度230℃,扫描范围10~500aum,进样量1.0μL。

定性与定量分析:采用直接进样方法进行GC-MS分析;采用Wiley7n.1标准谱库检索进行定性;通过气相色谱法按色谱峰面积计算各组分的相对含量。

1.3.4 棕榈籽物理指标的测定

色泽:GB/T5525—2008《植物油透明度、气味、滋味鉴定法》;折光指数:GB/T5527—2010《动植物油脂折光指数的测定》;熔点:GB/T24892—2010《动植物油脂在开口毛细管中熔点(滑点)的测定》;酸价:GB/T5009.37—2003《食用植物油卫生标准的分析方法》;碘值:GB/T5532—2008《动植物油脂碘值的测定》;皂化值:GB/T5534—2008《动植物油脂皂化值的测定》;过氧化值:GB/T5538—2005《动植物油脂过氧化值测定》。

2 结果与分析

2.1 棕榈籽主要营养成分分析

由表1可知,棕榈籽中的蛋白质、粗脂肪、粗纤维和水分的含量较高,而碳水化合物和灰分的含量则较低,其含量分别为10.22%、12.84%、14.40%、5.90%、0.03%和4.47%,其中碳水化合物主要以纤维素形式存在。

表1 棕榈籽营养成分

Table 1 Proximate composition of the seeds of *Areca catechu* L

成分	粗蛋白	粗脂肪	粗纤维	水分	碳水化合物	灰分
含量/%	10.22 ± 1.24	12.84 ± 3.17	14.40 ± 3.51	5.90 ± 0.63	0.03 ± 0.01	4.47 ± 1.27

注:成分含量为干质量的百分比,数值为“平均值±标准误”。

2.2 棕榈籽油提取工艺参数的确定

2.2.1 提取温度对棕榈籽油得率的影响

由图1可知,随着提取温度的增加,油脂得率也逐步升高,这可能是由于高温利于引起细胞膜结构变化,加剧分子运动,从而使油脂得率升高。但是随着温度升高到80℃以后,因为提取温度的升高,一方面

超出了正己烷的沸点,导致溶剂的损失等,有可能使得油脂的得率又有所下降。因此,确定提取温度 80 为宜。

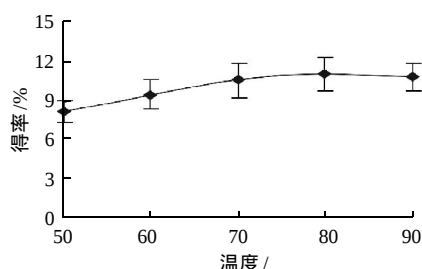


图 1 提取温度对槟榔籽油得率的影响

Fig.1 Effect on extraction temperature on extraction rate of seed oil from *Areca catechu* L.

2.2.2 液料比对槟榔籽油得率的影响

由图 2 可以看出,液料比在 22:1 时的得率比 18:1 时有明显的提高,但随后,随着液料比的增加,槟榔油的得率明显降低,故选择液料比为 22:1。

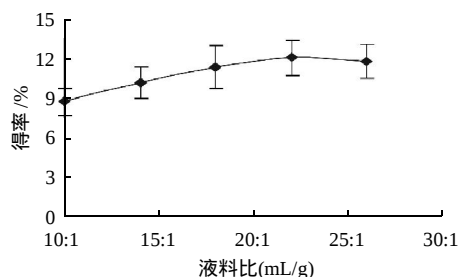


图 2 液料比对槟榔籽油得率的影响

Fig.2 Effect on liquid-to-material ratio on extraction rate of seed oil from *Areca catechu* L.

2.2.3 提取时间对槟榔籽油得率的影响

由图 3 可以看出,提取时间越长,从理论上来看,产率也越高,但随着提取时间的延长,产率的提高在达到一定程度以后就变得很不明显。造成提取率增加缓慢或呈下降趋势的原因,可能是在长时间作用下,提取率逐渐向极限值靠近,致使提取率降低。同时提取时间越长,耗能也越大,这样也不利于工业化的生产。因此,确定提取时间为 10h 比较实际。

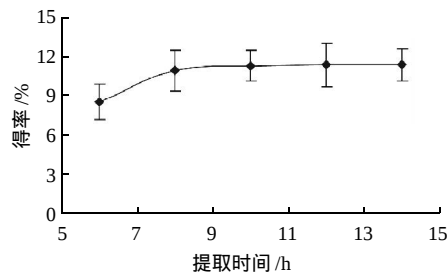


图 3 提取时间对槟榔籽油得率的影响

Fig.3 Effect on extraction time on extraction rate of seed oil from *Areca catechu* L.

2.2.4 正交试验优化

在槟榔籽油提取过程中,提取温度、液料比和提取时间是影响槟榔籽油得率的重要因素。为确定实验的最适宜工艺参数,以提取温度、液料比和提取时间为变量因素,进行三因素三水平的正交试验 $L_9(3^3)$,试验设计及结果见表 2。由表 2 正交试验数据处理结果和极差 R 值可知,影响槟榔籽油得率的因素主次顺序为:液料比 > 提取时间 > 提取温度,即影响槟榔籽油得率最大因素的是液料比,其次为提取时间,影响最小的为提取温度。工艺参数优化组合为 $A_2B_3C_3$ 。由于 $A_2B_3C_3$ 的提取条件在试验中并未出现,所以补充做 $A_2B_3C_3$ 的验证实验,结果表明,所得槟榔籽中油脂的提取率为 12.84%。因此选择槟榔籽中油脂的提取工艺条件为 $A_2B_3C_3$,即提取温度 80、料液比 1:24、提取时间 11h。

表 2 槟榔籽油提取正交试验结果及分析

Table 2 Orthogonal array design matrix and results for optimizing seed oil extraction from *Areca catechu* L.

序号	A 温度 / °C	B 液料比	C 时间 / h	D	提取得率 / %
1	1(75)	1(20:1)	1(9)	1	11.21
2	1	2(22:1)	2(10)	2	11.58
3	1	3(24:1)	3(11)	3	11.72
4	2(80)	1	2	3	11.75
5	2	2	3	1	12.31
6	2	3	1	2	12.08
7	3(85)	1	3	2	11.88
8	3	2	1	3	12.03
9	3	3	2	1	12.22
k_1	11.50	11.61	11.77		
k_2	12.05	11.97	11.85		
k_3	12.04	12.01	11.97		
R	0.15	0.40	0.20	$B > C > A$	

2.3 槟榔籽油中脂肪酸成分的 GC-MS 分析

由表 3 可知,利用 GC-MS 鉴定出 10 个组分,占槟榔籽油脂肪酸总量的 99.99%,主要含肉豆蔻酸(30.78%)、棕榈酸(19.23%)、油酸(26.86%)和亚油酸(19.56%)。槟榔籽油中饱和脂肪酸达到 51.18%,不饱和脂肪酸达到 48.81%,其中多不饱和脂肪酸占总脂肪酸的 20.10%。本研究结果与国内已有文献进行对照,由表 4 可知,无论成分及含量均有明显的差异,这可能与品种、提取方法和提取溶剂等不同有关,其结果与黄玉林等^[12]和朱莉等^[13]的结论基本一致。

单不饱和脂肪酸油酸是最为普遍的一种脂肪酸,几乎存在于所有的植物油和动物脂肪中,其中以橄榄油、棕榈油、低芥酸菜子油、花生油、茶子油、杏仁油和鱼油中含量最高。具有降血糖、调节血脂、降低胆固醇等作用。本实验所得的槟榔籽油中的油酸含量达到了 26.86%,明显高于核桃油(19.60%)、菜籽油(20.20%)、

表 3 槟榔籽脂肪酸组成及含量
Table 3 Fatty acid contents of seed oil from *Areca catechu* L

编号	保留时间/min	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%	相似度/%
1	5.00	十四烷酸甲酯/肉豆蔻酸甲酯	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242.22	30.78	95
2	7.81	十六酸甲酯/棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.26	19.23	98
3	11.67	Z-9-十八烯酸甲酯/油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.27	26.86	99
4	12.45	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸甲酯/亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.26	19.56	99
5	13.31	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯/亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292.24	0.54	99
6	14.83	花生酸甲酯	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326.32	0.60	99
7	15.10	11TR-二十碳烯酸甲酯/花生烯酸甲酯	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	324.30	1.29	99
8	19.36	棕榈油酸甲酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268.24	0.56	99
9	21.94	二十四酸甲酯/木蜡酸甲酯	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382.38	0.30	94
10	22.85	十八烷酸甲酯/硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	0.27	95

表 4 本实验结果与国内文献结果对照
Table 4 Comparison of the results of this study with those reported in the literature

提取方法	提取溶剂	脂肪酸组成及含量/%				文献来源
索氏提取	正己烷	油酸(26.86)	亚油酸(19.56)	棕榈酸(19.23)	肉豆蔻酸(30.78)	本实验
索氏提取	乙酸乙酯	油酸(29.50)	亚油酸(32.12)	棕榈酸(27.70)		周文化等 ^[11]
柱层析	正己烷-丙酮	油酸(24.20)	亚油酸(22.70)	棕榈酸(14.09)	肉豆蔻酸(26.08) 月桂酸(7.87)	黄玉林等 ^[12]
超临界	CO ₂	亚油酸(15.46)	油酸(11.26)	棕榈酸(9.10)		朱莉等 ^[13]

色拉油等(21.30%)、葵花籽油(21.50%)、但低于玉米胚芽油(28.40%)、大豆色拉油(29.80%)、米糠油(34.60%)、芝麻油(37.30%)、花生油(45.10%)和油茶籽油(76.40%)等^[16-17]。亚油酸为 9,12-十八碳二烯酸,是分布最广、资源最为丰富的多不饱和脂肪酸。亚油酸是人体必需的但又不能在体内自行合成的不饱和脂肪酸,它有助于生长、发育及妊娠,特别是皮肤和肾的完整性及分娩依赖于亚油酸。它是 *n*-6 长链多不饱和脂肪酸尤其是花生四烯酸和 γ -亚麻酸的前体^[18]。它能调降低血脂和血清胆固醇的含量,软化血管、扩张动脉、增大血液循环,促进儿童生长发育,维持皮肤健康,促进毛发增长,维持生殖作用,对高血压、冠心病等心血管疾病的预防和治疗有较好的作用^[19]。此外,亚油酸还具有免疫、抗炎症、抗肿瘤等作用^[18]。槟榔籽油含必需脂肪酸亚油酸 19.56%,高于菜籽油(16.30%)和油茶籽油(12.20%),但明显低于花生油(41.3%)、米糠油(47.70%)、大豆色拉油(49.30%)、芝麻油(50.30%)、玉米胚芽油(56.20%)、色拉油(55.70%)、核桃油(64.90%)、葵花籽油(68.40%)等^[16-17]。表明槟榔籽油具有较高的营养价值和较好的应用前景。

2.4 槟榔籽油的理化性质

由表 5 可知,槟榔籽油呈淡黄色,澄清透明。槟榔籽油主要理化指标折光指数为 1.4578,符合玉米油的标准(NY/751—2007《绿色食品食用植物油》)。籽油磷脂含量较低,所以油脂性质比较稳定。油脂的折光指数随着脂肪酸双键和共扼程度的增大而增加^[20],表明槟榔籽油中含有一定量的不饱和双键。熔点为 36.9 ,

酸度(以 KOH 计)为 0.163mg/g,过氧化值为 3.91mmol/kg,说明油脂中含有少量的游离脂肪酸和过氧化物,符合 NY/751—2007 规定的高级烹调油和色拉油过氧化价的标准。

表 5 槟榔籽油的理化指标
Table 5 Physical and chemical indices of seed oil from *Areca catechu* L

理化指标	色 泽	折光指数/ <i>n</i> ₂₀	熔 点 /	酸价(以 KOH 计)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)
结果	淡黄色	1.4578	36.9	0.163	3.91

3 结 论

3.1 槟榔籽中的蛋白质、粗脂肪、粗纤维、水分、碳水化合物和灰分的含量分别为 10.22%、12.84%、14.40%、5.90%、0.03% 和 4.47%。

3.2 采用单因素试验和 L₉(3³)正交试验相结合的方法对影响槟榔籽油得率的多种因素进行研究,在试验设定的范围内,液料比对得率的影响最大,提取时间次之,提取温度对得率影响不显著。槟榔籽油的最佳提取工艺条件为:以正己烷为溶剂,提取温度 80 、料液比 1:24、提取时间 11h,在此条件下油脂提取率可达 12.84%。

3.3 利用 GC-MS 鉴定出 10 个组分,占槟榔籽油脂脂肪酸总量的 99.99%,主要含肉豆蔻酸(30.78%)、棕榈酸(19.23%)、油酸(26.86%)和亚油酸(19.56%)。槟榔籽油中饱和脂肪酸达到 51.18%,不饱和脂肪酸达到 48.81%,其

中多不饱和脂肪酸占总脂肪酸的 20.10%。表明槟榔籽油具有较好的脂肪酸成分, 显示出较高的营养价值和较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 郑锦星, 李忠海, 袁列江, 等. 槟榔生理效应研究进展[J]. 食品科技, 2006(4): 302-305.
- [2] WANG C K, LEE W H, PENG C H. Contents of phenolics and alkaloids in *Areca catechu* Linn. during maturation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(4): 1185-1188.
- [3] 中国医学百科全书编辑委员会. 中药学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988: 375-376.
- [4] GUPTA P C, WARNAKULASURIYA S. Global epidemiology of areca nut usage[J]. Addiction Biology, 2002, 7(1): 77-83.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 254.
- [6] 郑锦星. 槟榔提取物功能评价的研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2007.
- [7] 李时珍(明). 本草纲目[M]. 北京: 中国档案出版社, 1999: 1412-1416.
- [8] 刘家福. 食品词典[M]. 上海: 上海辞书出版社, 1991: 536-537.
- [9] 范海阔, 黄丽云, 周焕起, 等. 槟榔及其栽培技术[J]. 中国南方果树, 2007(4): 27-29.
- [10] 周文化, 李忠海, 张海德, 等. 槟榔果仁油提取及其脂肪酸分析[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(8): 38-41.
- [11] 周文化, 张海德, 何双, 等. 槟榔油提取技术的研究[J]. 热带农业工程, 2008, 32(2): 1-4.
- [12] 黄玉林, 张海德, 譙莲. 槟榔油的提取工艺[J]. 中国油脂, 2008, 33(8): 21-22.
- [13] 朱莉, 罗士数, 张海德, 等. 槟榔籽油的超临界 CO₂ 萃取及其成分分析[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 151-154.
- [14] 邓学良, 周文化, 李岚, 等. 响应面法优化槟榔油提取工艺条件[J]. 食品与机械, 2010, 26(6): 107-109.
- [15] 金丽梅, 宋丽娜, 吴天法, 等. 溶剂法提取万寿菊籽油的工艺研究[J]. 化学与生物工程, 2005(12): 26-28.
- [16] 杨月欣. 中国食物成分表2004[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2005: 247.
- [17] 中国预防医学科学院营养与食品研究所. 食物成分表(全国代表值)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1991: 100-101.
- [18] 晏四平, 苏德森. 不饱和脂肪酸抗肿瘤作用研究进展[J]. 辽宁药物与临床, 2003, 3(1): 36-39.
- [19] HHUL Y. 油脂化学与工艺学[M]. 徐生庚, 裘爱泳, 译. 5 版. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 327.
- [20] 葛含静. 苹果籽油提取、理化性质测定及脂肪酸分析研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2006.